



特 許 願 (2) (後記等ナシ)

昭和 48 年 1 月 24 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称

新規なチアゾロベンズイミダゾール誘導体の製造法

2. 発明者

住 所 大阪府大阪市東区平野町3丁目35番地  
氏 名 吉 富 製 薬 株 式 会 社 (代表者 不破 泰)

3. 特許出願人

住 所 大阪市東区平野町3丁目35番地  
名 称 吉 富 製 薬 株 式 会 社  
(672) 代表者 不 破 泰

4. 代理人 〒541

住 所 大阪市東区平野町3丁目35番地  
吉 富 製 薬 株 式 会 社 内  
氏 名 弁護士(6630) 高 宮 城 勝

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 委 任 状 1 通
- (3) 特許願副本 1 通

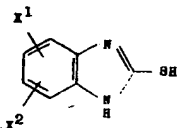
明 細 書

1. 発明の名称

新規なチアゾロベンズイミダゾール誘導体の製造法

2. 特許請求の範囲

一般式

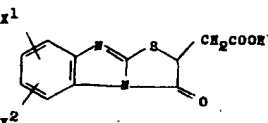


で表わされる 2-ノルカプトベンズイミダゾール

化合物と一般式



で表わされる酸無水物を反応させることを特徴とする一般式



①9 日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特開昭 49 - 95997

⑬公開日 昭49.(1974) 9. 11

⑫特願昭 48 - 10463

⑭出願日 昭48.(1973) 1. 24

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

6736 44

16 E621

6647 49

30 F371.222

7167 49

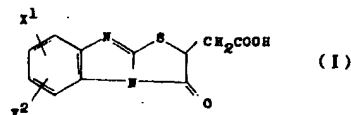
30 F932

で表わされるチアゾロベンズイミダゾール誘導体の製造法。

上記式中  $X^1$ 、 $X^2$  はそれぞれ水素、ハロゲン、低級アルキルまたは低級アルコキシを示し、Aは  $-CH=CH-$  または  $-CHY-CH_2-$  を示し、ここでYは活性基である。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



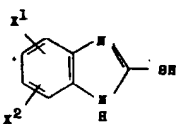
(式中  $X^1$ 、 $X^2$  はそれぞれ水素、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、低級アルキル(メチル、エチルなど)または低級アルコキシ(メトキシ、エトキシなど)を示す。)

で表わされる新規なチアゾロベンズイミダゾール誘導体の製造法に関する。

BEST AVAILABLE COPY

本発明方法によれば、一般式 (I) の化合物は、

一般式



(II)

〔式中  $X^1$ ,  $X^2$  は前述のとおり〕

で表わされる 2-メルカプトベンズイミダゾール

化合物と一般式



(III)

〔式中 A は  $-CH=CH-$  または  $-CHY-CH_2-$  を示し、

ここで Y はハロゲン、メチルスルホニルオキシ、

p-トリルスルホニルオキシなどの活性基を示す。〕

で表わされる酸無水物を反応させることにより製造される。

反応は無溶媒あるいは不活性溶媒（ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレ

コールジメチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホアミド等のアミド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、酸、酢酸、酪酸等のカルボン酸類、リン酸、ポリリン酸、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、リグロイン等の炭化水素類、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素類等またはこれらの混合溶媒）中で行なわれる。

反応に際しては、ナトリウムメチラート、カリウムエチラート、活性ソーダ、活性カリ、炭酸カリ、炭酸ソーダ、重炭酸カリ、重炭酸ソーダ、重炭酸カルシウム、トリエチルアミン、ピリジン、キノ

リン、N-メチルセルホリン等の脱酸剤を用いてもよく、またメルカプトベンズイミダゾールをあらかじめ金属塩（ソーダ塩、カリウム塩、リチウム塩、銀塩、銅塩等）として、反応に供してもよい。反応温度は室温から 150℃ 付近で、反応時間は数時間から数十時間程度である。

得られる化合物は必要に応じて、ナトリウム、カリウム、銀、銅、カルシウム、バリウム、トリメチルアミン、ピリジン、キノリン等との有機塩、無機塩として単離精製しても良い。

かくして得られる化合物 (I) は植物生長調節作用を有し、農薬として有用である。

以下に実施例を示して、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

#### 実施例 I

#### 2-カルボキシメチル-3-オキソ-2,3-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ベンズイミダゾールの製造

##### 方法 1

2-メルカプトベンズイミダゾール 30 g、無水マレイン酸 19.6 g をジオキサン 100 ml に加え、24 時間回流した。反応液を室温に冷却すると、黄色結晶 28.0 g を得た。母液を水 1 l に注ぐと、さらに 1.0 g の結晶を得た。両結晶を合せ、酢酸より再結晶すると、融点 207~209℃ (分解) (濃褐色の固体に変化) を示す表塩化合物 29.1 g を黄色結晶性粉末として得た。

##### 方法 2

2-メルカプトベンズイミダゾール 10.0 g をジメチルホルムアミド 200 ml に溶解し、かくはん下に、無水マレイン酸 6.6 g を含むジメチルホ

BEST AVAILABLE COPY

ルムアミド溶液 80 ml を 2 時間を要して滴下し、  
40 時間かくはんした。淡褐色透明の反応液を濃縮し、得られた褐色結晶を酢酸より分別結晶すると、原料 2-メルカプトベンズイミダゾール 4.0 g と炭酸化合物 2.2 g を得た。

#### 方法 1

2-メルカプトベンズイミダゾール 1.0 g、2-プロモコハク酸無水物 1.6 g、炭酸カリ 1.9 g をジオキサン 100 ml に加え、60 時間かくはん混濁した。熱時不溶物を除去し、母液を室温まで冷却した後、水 1 l に注ぎ、析出する結晶を酢酸から再結晶すると、炭酸化合物 1.6 g を得た。

#### 方法 4

2-メルカプトベンズイミダゾール 1.0 g、無水マレイン酸 1.0 g をよく混和し、封管中で 120 ~ 140 °C に 6 時間保った。得られた固型物を

特開 昭 49-95997 (3)  
酢酸から再結晶すると、炭酸化合物 1.3 g を得た。

前記実施例と同様な方法により、次の化合物が製造される。

◎ 2-カルボキシメチル-6-(または7-)  
クロロ-3-オキソ-2,3-ジヒドロチアゾ  
ロ〔3,2-a〕ベンズイミダゾール、融点 176 ~ 178 °C (分解)

◎ 2-カルボキシメチル-6,7-ジメトキシ  
-3-オキソ-2,3-ジヒドロチアゾロ〔3,2-a〕ベンズイミダゾール、融点 220 °C 以上

◎ 2-カルボキシメチル-6-(または7-)  
メチル-3-オキソ-2,3-ジヒドロチアゾ  
ロ〔3,2-a〕ベンズイミダゾール、

代理人 弁理士 高宮城 勝

#### 6. 前記以外の発明者

住所 大阪府大阪市 1345 (無町名)  
氏名 小谷 明 司

#### 手続補正書

昭和 48 年 4 月 18 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

#### 1. 事件の表示

昭和 48 年特許願第 10463 号

#### 2. 発明の名称

新規なチアゾロベンズイミダゾール誘導体の製造法

#### 3. 補正をする者

事件との関係	特許出願人
住所	大阪市東区平野町 3 丁目 35 番地
名称	吉富製薬株式会社
(672)	代表者 不破 泰

#### 4. 代理人

住所	大阪市東区平野町 3 丁目 35 番地
	吉富製薬株式会社内
氏名	弁理士 高宮城 勝
	(6630)

#### 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

BEST AVAILABLE COPY

6. 補正の内容

明細書第8頁14行目の「ベンズイミダゾール  
、」の次に「融点173～175℃(分解)」を  
挿入する。

以 上

BEST AVAILABLE COPY